

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭54—32552

⑤Int. Cl.²
C 08 J 3/06
G 03 C 1/00

識別記号

⑥日本分類
25(1) A 121.19
103 B 1

庁内整理番号

6681-4F
6791-H

④公開 昭和54年(1979)3月9日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 17頁)

⑧含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法

日野市さくら町1番地 小西六
写真工業株式会社内

②特 願 昭52—98566

⑦発 明 者 増川豊明

②出 願 昭52(1977)8月17日

日野市さくら町1番地 小西六

⑦発 明 者 藤原光人

写真工業株式会社内

日野市さくら町1番地 小西六

同

大石敬次

写真工業株式会社内

日野市さくら町1番地 小西六

同 松尾俊二

写真工業株式会社内

日野市さくら町1番地 小西六

⑪出 願 人 小西六写真工業株式会社

写真工業株式会社内

東京都中央区日本橋室町3丁目

同 和田恒夫

1番地10

日野市さくら町1番地 小西六

⑫代 理 人 桑原義美

写真工業株式会社内

同 安部直人

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ポリマー分散質粒子に疎水性物質を含浸させた含浸ポリマーラテックスの製造方法において、分散媒が實質的に水および水混和性有機溶媒からなるポリマーラテックスに疎水性物質を添加し、分散させることを特徴とする含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法。

2. 疎水性物質が写真用疎水性添加剤である特許請求の範囲第1項記載の含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法。

3. 分散媒の量が疎水性物質を十分に溶解しない量である特許請求の範囲第1項または第2項記載の含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法。

4. ポリマーラテックス中のポリマー物質の濃度が60重量%以下である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の含浸ポリマー

ラテックス組成物の製造方法。

5. ポリマーラテックスが水性ポリマーラテックスである特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。

6. ポリマーラテックスがラジカル重合性エテンモノマーの乳化共重合によるものであり、かつ該ポリマーラテックスのポリマー物質がスルホ基、スルホネート基、カルボキシ基、カルボキシレート基、ヒドロキシ基、アミド基、スルホンアミド基、4級アンモニウム基、ポリアルキレンオキシド基およびサルフェート基からなる群から選ばれた少なくとも1種の親水性基を有するモノマー単位を少なくとも1種含む特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第6項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。

7. 水性ポリマーラテックスがカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基およびサルフェート基からなる群から選

(1)

(2)

ばれたノ員を有するモノマー単位を1〜10重量%含むポリマーを含有する特許請求の範囲第5項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。

8. 水性ポリマーラテックスがヒドロキシ基を有するモノマー単位を10〜70重量%含むポリマーを含有する特許請求の範囲第5項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。
9. 水性ポリマーラテックスがカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホ基、スルホネート基、サルフェート基およびスルホニル基からなる群から選ばれたノ員を有するモノマー単位を2〜10重量%、および活性メチレン基を有するモノマー単位を0.2〜10重量%含むポリマーを含有する特許請求の範囲第5項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。
10. 水混和性有機溶媒が100℃以下の沸点を有し、重量比で水ノに対しノ以上混和することができるものであり、かつポリマーラテックス中のポリマー物質の濃度が60重量%以下で

(3)

得られた混合液をコロイドミルのような高エネルギーミルに数回通過させることによつて(Ⅱ)中に(Ⅰ)を機械的に分散させて分散液とし、この分散液を親水性コロイド液中に分散させる方法がある。しかしながら、この方法では不良分散を生じ易く、この不良分散液はしばしば不安定である。さらにこの方法では、望まれる程度に(Ⅰ)を微細化し、かつ分散させる為には多量のエネルギーが必要とされる。かかるエネルギーの大量消費は、しばしば熱の蓄積又は好ましくない局部的加熱を伴い、含有成分の好ましくない化学的変化の原因になっている。

又、疎水性化合物を、親水性コロイド液中に分散させる他の方法が米国特許第2304940号、同第2322027号に記載されている。すなわち、先ず疎水性化合物を油中又は高沸点溶媒中に溶解させて溶液を作成し、得られた油状溶液を親水性コロイド液中に分散させる方法である。この方法の変形として、例えば米国特許第2801171号記載の方法があり、この方法に於ては、疎水性物質の

(5)

ある特許請求の範囲第2項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。

11. 写真用疎水性添加剤が色素生成剤、紫外線吸収剤、現像抑制剤放出物質、クロスオリエンテーション色素放出剤である特許請求の範囲第2項記載の含浸ポリマーラテックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は疎水性物質をポリマーラテックスに配合する方法に関し、特に疎水性写真用添加剤がポリマーラテックス中のポリマー分散質中に組み入れられて含有されるポリマーラテックス組成物の製造方法に関するものである。

従来、ハロゲン化銀写真感光材料の製造工程において、各種の疎水性化合物、特に色素生成剤、紫外線吸収物質等のような非ポリマー化合物をゼラチン又はその他の親水性コロイドの層中に均一に分配させるいくつかの方法が用いられて来ている。これらの方法の1つとして固体又は液体状の疎水性化合物(Ⅰ)を疎水性コロイド溶液(Ⅱ)と混合し、

(4)

油状溶媒中への溶解を助けるエチルアセテート又は低分子量ケトンのような低分子量の補助溶媒が使用されることもある。バラスト化された色素生成剤化合物を含有させたハロゲン化銀カラー写真乳剤の製造に於いて、発色剤溶媒と呼ばれる油状で高沸点の溶媒中にバラスト化されたカプラーを溶解し、この溶液をハロゲン化銀ゼラチン乳剤のような親水性コロイド液中に分散させる方法が広く行なわれている。しかしながらそのような発色剤溶液の分散方法においても望まれる程度の分散と粒子サイズを得る為には高エネルギーの微粉碎工程が必要であり、かつ通常微粉碎された組成物の成分中のあるものに熱分解等の好ましくない劣化を引き起こす。更にそのような微粉碎工程には長大な時間を要し、かつ高コストでもある。このようにして長年バラスト化された色素生成剤等の疎水性化合物を写真乳剤並びにその他の親水性コロイド液の中に均一に分散させることのできる方法の改良が求められていた。そのような改良方法に於いては、疎水性物質を親水性コロイド含有組

(6)

成物中に分散させる為に使用されて来た高エネルギーミルの使用が排除されなければならない。

一方、特公昭48-30494号においては写真特性(例えば画像保存性)を向上させる為に、水不溶性かつ有機溶剤可溶性のポリマーが疎水性色素生成剤の分散用に使用されているが、ここにおいても発色剤を含有させたポリマーの乳化のためにやはり高エネルギーミルの使用が必要であつた。このような種々の不利益を引き起こす高エネルギーミルの使用を回避し、さらに種々の写真乳剤に対する利点の付与を目的とした技術が特開昭51-59942号及び特開昭51-59943号により公開された。すなわち、ここにおいてはポリマー分散質粒子に疎水性物質が含浸した状態のポリマーラテックスが疎水性物質の被充填剤として使用されており、すなわちポリマー分散質粒子に疎水性物質を含浸させた状態で疎水性物質を分散させる方法が用いられている。そしてポリマーラテックスを使用することによつて、得られたハロゲン化銀写真乳剤にはいくつかの好ましい特性が付与さ

(7)

性有機溶媒を必要とすること、それに伴いその除去に必要な装置が大がかりなものになり、かつその除去に長時間を要すること、さらに使用可能なポリマーラテックスがかなり狭く限定されること、また更にこうして得られた疎水性化合物で含浸されたポリマーラテックスの安定性が必ずしも十分とは言えない等の問題である。

これらの欠点を解決すべく、本発明者らは広汎かつ精力的な研究と実験を繰返した後、次に示す疎水性物質で含浸されたポリマーラテックス組成物の有用な製造方法を見出したものである。

本発明の目的は、第一に、高エネルギーをかけることなく、疎水性物質を含浸せしめた微分散されたポリマー分散質を有するポリマーラテックスを得る方法を提供することにある。

第二の目的は疎水性物質で含浸されたポリマーラテックスがきわめて安定で、分散粒径がきわめて均一であり、含浸における操作が簡単で、含浸後の後処理(例えば溶剤除去)も簡単である含浸方法を得ることである。第三の目的は、使用され

(8)

れる。すなわち、それまでの方法を適用して得た写真乳剤に比べ組込まれた色素生成剤を含有する分散質の粒子サイズは小さくなり、それにより画像の鮮鋭性にだけでなく現像剤と色素生成剤との間の反応性が改良される。また空気酸化を受け易い為に入れることが望まれながらも組入れることができなかった疎水性化合物もこの方法で組入れることにより、顕著な耐酸化性を付与させることが出来、分散液中へ導入することが可能になった。又更に反応性が高すぎ、例えば層中の他の成分と反応してしまうような疎水性物質もポリマーラテックスを使用することにより、その反応性をおさえることが出来るので組入れることが出来るようになった。このようにポリマーラテックスを疎水性写真用添加剤の分散担体として使用することは高エネルギーミルを使用することなく、又上記のような優れた写真用特性を付与し得る技術であるが、この方法にはいくつかの解決されるべき問題があることが指摘できる。すなわち、前記発明の方法を用いる場合には、比較的多量の水混和

(9)

るポリマーラテックスのポリマー物質の化学的組成が、あまり限定されることなく、かなり広範囲のものを使用出来る含浸方法を開発することにある。

さらに他の目的は後記の内容によつて、おのずから明らかとなるであろう。

本発明の目的は、分散媒が実質的に水および水混和性有機溶媒からなるポリマーラテックスに疎水性物質を添加し、分散させることによつて達成される。

ここにおいて水混和性有機溶媒とは水と実質的に混合し得る溶媒をいう。具体的には、室温(25℃)における容重比で純水90に対し10以上の重量比率で均一に混和し得るものが望ましい。さらにのぞましいものとしては、純水90に対し30以上の重量比で混和するものが良く、90に対し90の比でも混和し得るものが、特にのぞましい。

次に、分散媒が実質的に水と水混和性有機溶媒からなるポリマーラテックスとは、通常当業者が容易に理解出来るごとく分散媒が実質的に上記溶

(10)

媒からなる分散媒にポリマーが微粒子状に分散されている分散物をいう。本発明に適用されるポリマーラテックスのポリマー分散質の平均粒径は 5μ 以下が適当であるが、望ましくは 1μ 以下、さらに望ましくは 0.5μ 以下のものがよい。

又、その粒径分布は均一である方が好ましく、通常は平均粒径の70%~130%の範囲内の粒径を有する粒子が全体の70%以上を占めることが望ましい。

さらに疎水性写真用物質とは、通常のハロゲン化銀感光材料に用いられる物質中、室温で水に対し実質的に溶解しないものを云う。溶解度の限界は具体的には水に対し10%以下しかないもの、さらに望ましくは5%以下特に望ましくは2%以下の溶解度のものをいう。これらの物質を添加するとは、~~通常の意味で広く用いられ~~疎水性物質が粉体であればそれをゆるく攪拌されているポリマーラテックス分散液中に徐々に加えることをさす。粒体又は液体ならば疎水性物質と分散媒体の物理化学的性質に応じて、分散媒体中でなるべく微分

(11)

ので、その沸点はあまり高くなく 150°C 以下好ましくは 100°C 以下であることが望ましい。しかし、いわゆる高沸点溶媒、例えば、ジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジエチルラウリルアミド等と併用してもよく、又、非水溶性溶媒と併用してもよい。

好ましい具体例として、アセトン、メチルエチルケトン、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。又、これらの有機溶媒の水に対する混合比率は、ポリマーラテックス分散液に於て水：有機溶媒の重量比が1：0.1~10、望ましくは1：0.7~3程度がよい。又、疎水性物質とポリマーラテックス中の分散媒との重量比は疎水性物質1に対し1~30望ましくは2~15程度がよい。なお、この程度の比率であると疎水性物質のポリマーラテックス中の分散媒への溶解度は極めて低く、一般的に分散媒100gに対し1g以下と考

(13)

散されるように添加するのが望ましい。

又、写真用疎水性物質を分散させるとは、該物質をポリマーラテックス中のポリマー^に含浸、即ちポリマー粒子中又はその表面に溶解又は吸着させることにより、結果的にはポリマーラテックス中の分散質粒子状に分散させることをいう。

上記方法は、一見きわめて当然で何ら進歩性を有さないように思われるが、実際に分散してみると、前記公知方法との差は歴然としている。その理由については、明らかでない部分が多いが、疎水性物質がラテックス粒子に分散される過程を物理化学的に考察すると、公知技術がかなり無理な過程を経て分散され、従つて使用される水混和性溶媒、ラテックス、疎水性物質、及び添加条件等をかなり狭い範囲に限定せねばならないのに比し、本発明の方法は極めて合理的な方法といえる。

本発明に用いられる水混和性有機溶媒の例として下記のものあげられるが、これらに限定されるものではなく又、2種以上を併用することが出来る。又、これらの溶媒は、後の工程で除去する

(12)

られるに拘わらず、容易に比較的迅速に分散出来ることは、全く注目すべきことといえる。

本発明に係るポリマーラテックス^{エタレン}に含まれるポリマー粒子はラジカル重合性のモノマー^{エタレン}より合成されることが好ましい。これらモノマーの一例を以下にあげるが、これらに限定されるものではない。

1) アクリル酸エステル化合物

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-アセトアセトキシエチルアクリレート等、

2) メタクリル酸エステル化合物

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート等

3) アクリルアミド類

ブチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジイソプロピルアクリルアミド、

(14)

ルアミド、ドデシルアクリルアミド等

4) メタクリルアミド

ブチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、ドデシルアクリルアミド、N、N-ジイソプロピルアクリルアミド等

5) ビニルエステル化合物

酢酸ビニル、酪酸ビニル等

6) ハロゲン化ビニル化合物

塩化ビニル等

7) ハロゲン化ビニリデン化合物

塩化ビニリデン等

8) ビニルエーテル化合物

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルヘキシルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等

9) スチレン化合物

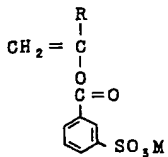
スチレン、α-メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、メチルスチレン等

10) その他の化合物

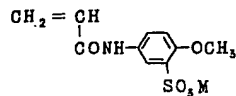
エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエ

(15)

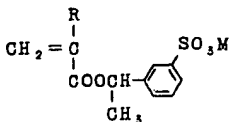
(7)



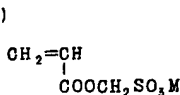
(8)



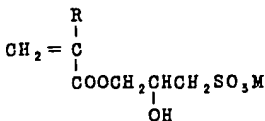
(9)



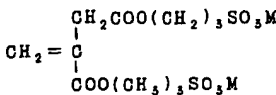
(10)



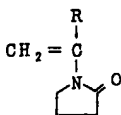
(11)



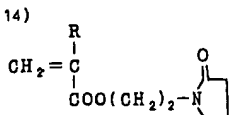
(12)



(13)



(14)

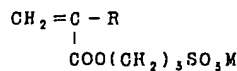


(17)

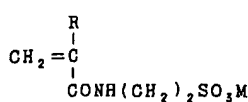
ン、イソブレン、アクリルニトリル等

11) 親水性基を有する化合物

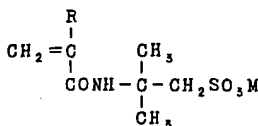
(1)



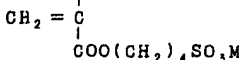
(2)



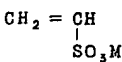
(3)



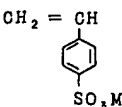
(4)



(5)

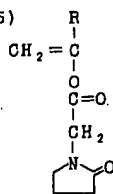


(6)

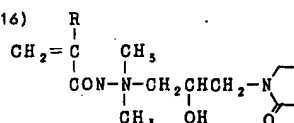


(16)

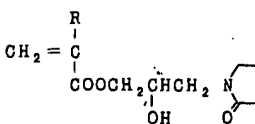
(15)



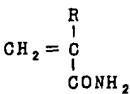
(16)



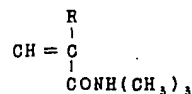
(17)



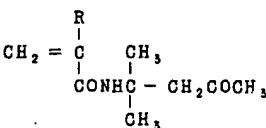
(18)



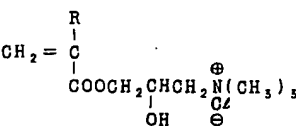
(19)



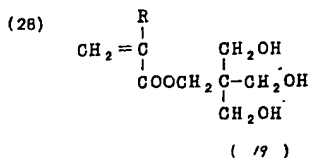
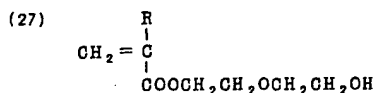
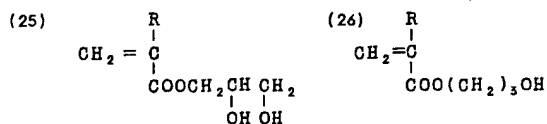
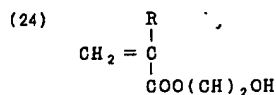
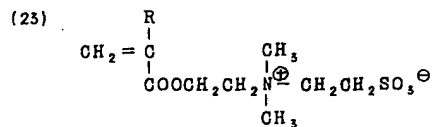
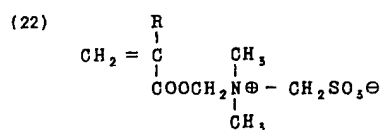
(20)



(21)



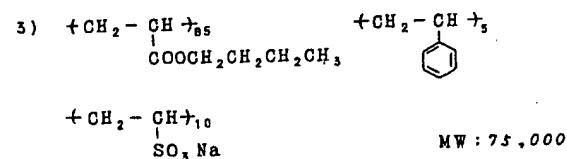
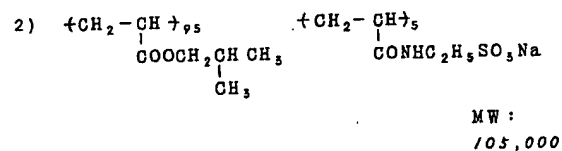
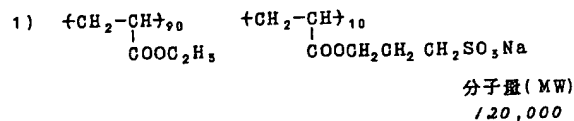
(18)



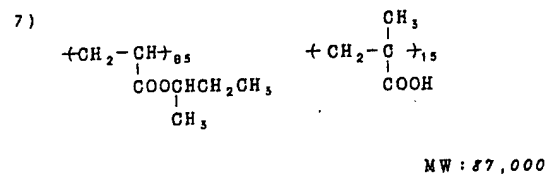
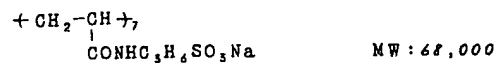
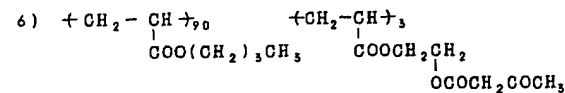
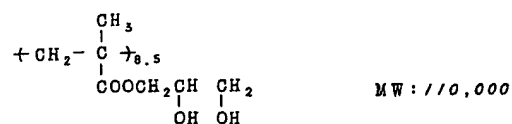
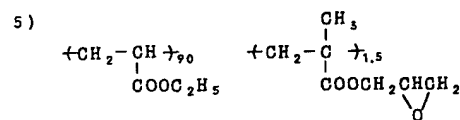
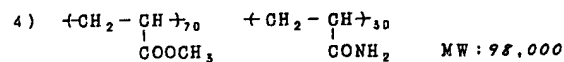
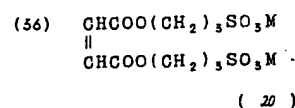
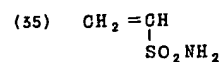
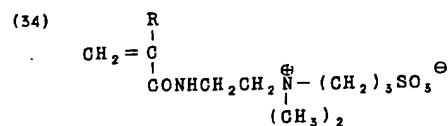
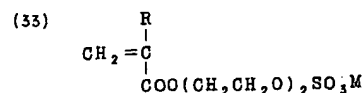
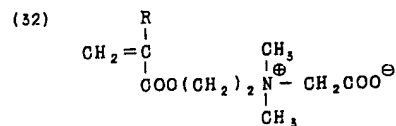
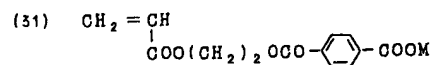
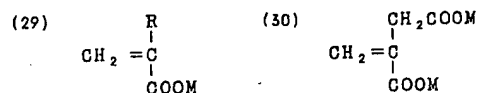
等

(但し、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わし、Mはアルカリ金属、水素原子又は-NH₄を表わす)

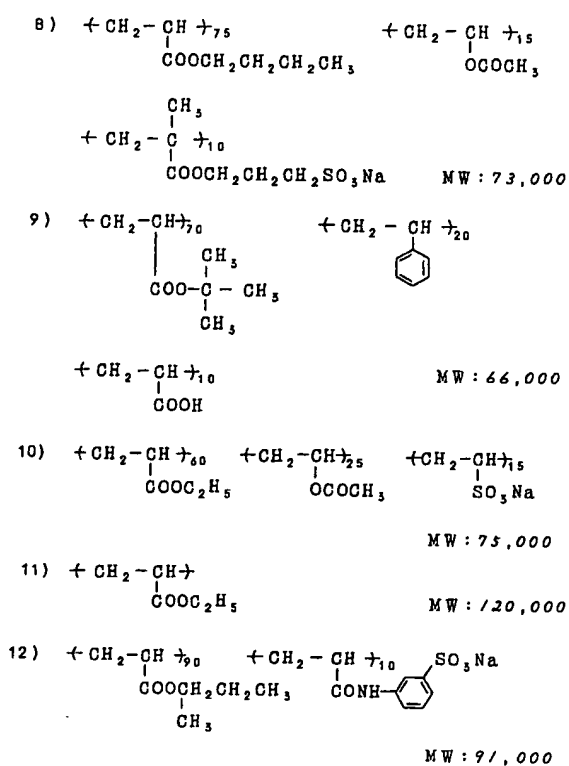
本発明に係るポリマーラテックスに含有されるポリマー粒子の組成例を以下にあげるが、これらに限定されるものではない。



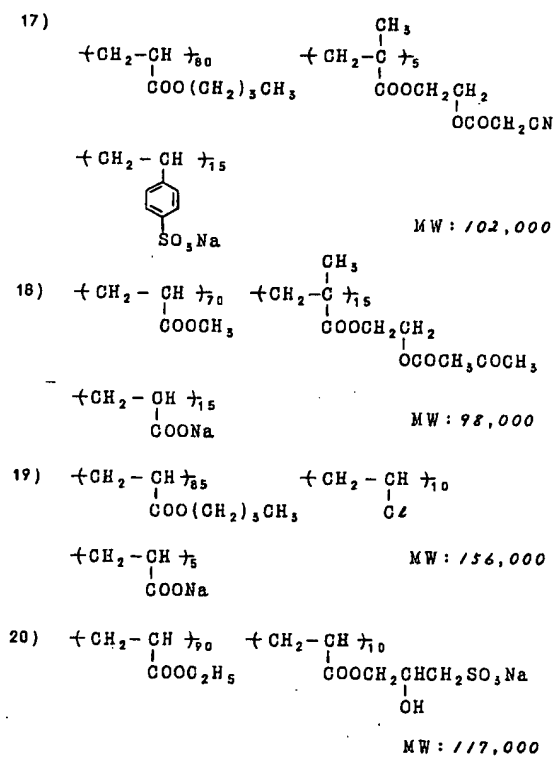
(21)



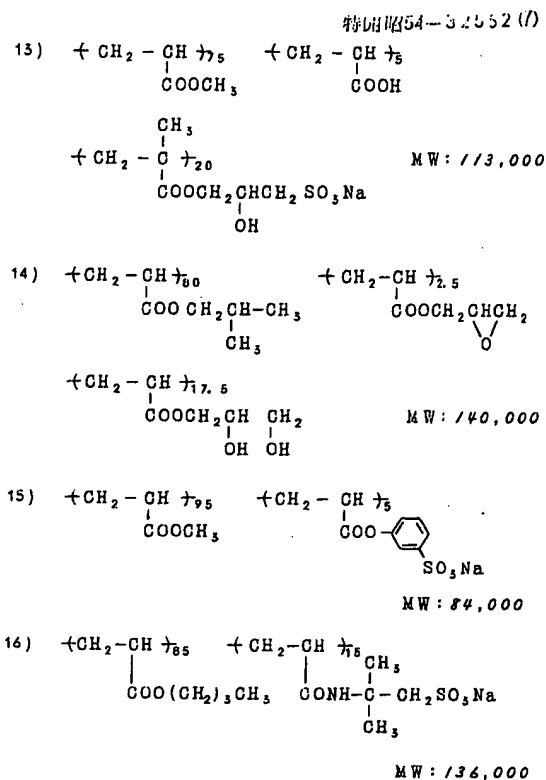
(22)



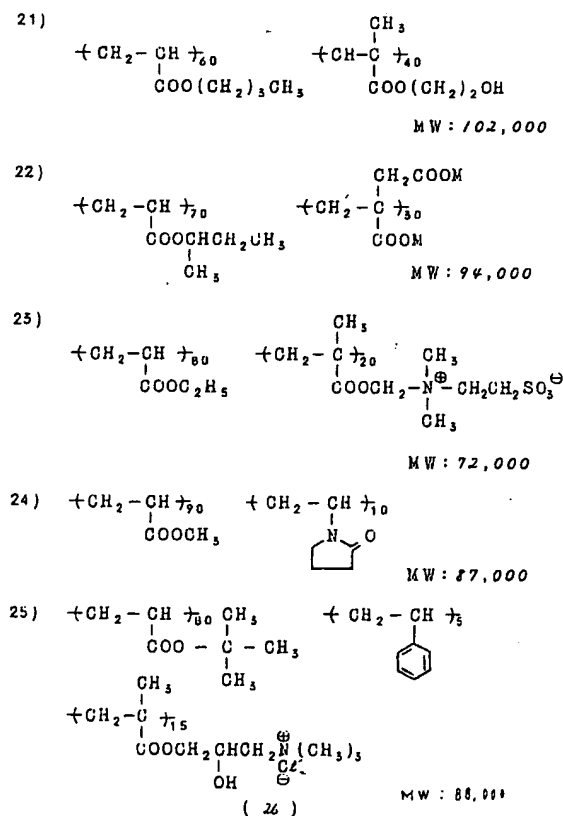
(23)



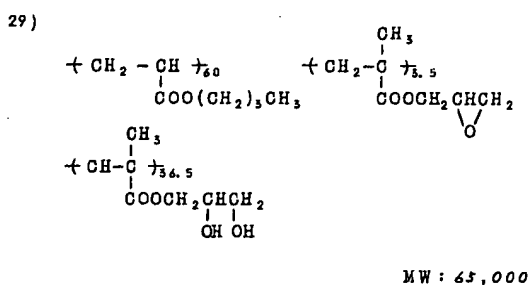
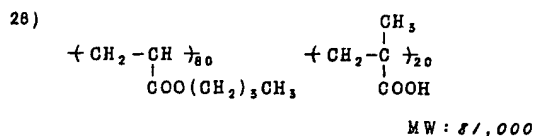
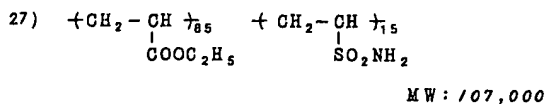
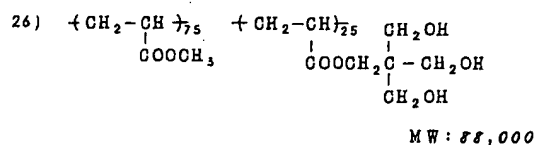
(25)



(27)



(26)

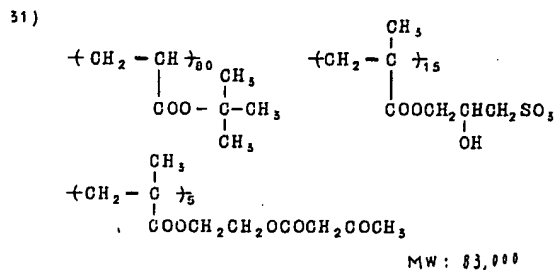
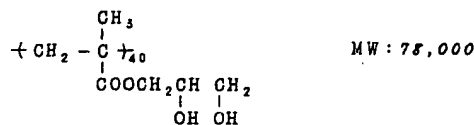
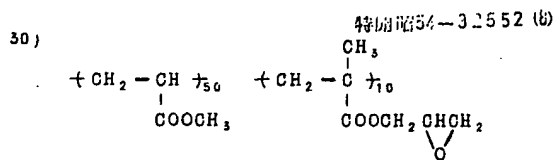


(27)

本発明に係るポリマーラテックスは、公知の方法例えば、乳化重合により合成することができる。例えば、脱気した蒸留水に、必要に応じて乳化剤、重合開始剤、重合開始促進剤および、重合調節剤等を添加し、次いでモノマーを10～60重量%添加し、40～90℃に加熱し、数時間撹拌することによつて合成することができる。

ここで乳化剤としては例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテルサルフェートナトリウム等のアニオン界面活性剤、ポリエチレンオキサイドアルキルエーテル等のノニオン界面活性剤、ベタイン型或はスルホベタイン型等の両性界面活性剤、4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤を用いることができる。これらの各種界面活性剤は単独もしくは2種以上併用して用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素等が用いられ、重合開始促進剤としては、酸性亜硫酸ソーダ、酸性炭酸ソーダ等が用いられる。重合調節剤としては、メル

(29)



(28)

カブタン化合物、イソプロパノール、ターシヤリブタノール等を用いることができる。その他合成上好ましい結果をもたらす添加剤を必要に応じて添加することもできる。上記の方法によつて得られるラテックスの重合体粒子の粒径は、添加する乳化剤の種類および添加量、用いられるモノマーの種類および量、重合開始剤の種類および量、合成条件（例えば温度、時間、撹拌速度等）によつて異なるが約0.01～1μにすることが好ましい。また本発明に用いられるポリマーラテックス中のポリマーの濃度は5重量%～60重量%であることが好ましく30重量%～50重量%の範囲が更に好ましい。

次に本発明に用いられるポリマーラテックスの代表的なものの合成法を以下に示す。

(合成例 1)

(例示化合物 I を含有する水性分散液)

2 l の 4 頸コルベン（それぞれの頸には温度計、還流冷却管、300ml の滴下ロート A）、300ml の滴下ロート B および撹拌装置を取り付ける）にアニ

(30)

オン界面活性剤であるニューレックスR(商品名、日産化学製ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ)を2g、蒸留水600gを入れ、窒素ガスを30分間導入し、温度を80℃にする。次に過硫酸アンモニウムを0.5g、酸性亜硫酸ソーダを0.2g加え、直ちにエチルアクリレート161.7gをロート(A)より、ナトリウム3-アクロイルオキシプロパン1-スルホネート38.7gの200ml水溶液をロート(B)より同時に30分間で滴下する。滴下終了後1時間攪拌を続ける。次に温度を室温に戻し反応を終了させた。得られた水性分散液のポリマー濃度は20重量%で、重合体粒子の粒径は、約0.07μであつた。分子量を測定した結果は120,000であつた。

(合成例2)

(例示化合物6を含有する水性分散液)

18の4頭コルベン(それぞれの頭には温度計、還流冷却管、300mlの滴下ロート(A)、300mlの滴下ロート(B)および攪拌装置を取り付ける)にアニオン界面活性剤であるシントレックスL-100(商品名、日本油脂製ラウリル硫酸ソーダ)を10g、蒸留水600gをいれ、

(31)

窒素ガスを30分導入し温度を85℃にする。次に過硫酸カリウムを0.5g、酸性亜硫酸ソーダを0.2g、P-トルエンスルホン酸を0.5g加え、直ちにイソブチルアクリレート160g、グルンジルアクリレート40gの混合液を滴下ロートから30分で滴下する。滴下終了後15時間攪拌を続ける。次に温度を室温に戻し、反応を終了させた。得られた水性分散液のポリマー濃度は、20重量%で、ポリマー粒子の粒径は約0.1μであつた。尚ポリマー組成は、NMRおよび元素分析の結果、例示化合物14であると認められ分子量測定結果は140,000であつた。

(合成例4)

(例示化合物15を含有する水性分散液)

28の4頭コルベン(それぞれの頭には温度計、還流冷却管300mlの滴下ロート(A)、200mlの滴下ロート(B)および攪拌装置を取り付ける)にアニオン界面活性剤であるトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ソーダを2g、蒸留水200gを入れ、窒素ガスを30分間導入し、温度を75℃にする。

(33)

商品名、日本油脂製ラウリル硫酸ソーダ)を2g、蒸留水266gを入れ、窒素ガスを30分間導入し、温度を80℃にする。次にアゾビスシアノ吉草酸を0.5g加え、直ちにn-ブチルアクリレート169.1g、2-アセトアセトキシエチルアクリレート8.8gの混合液をロート(A)から、ナトリウム1-スルホプロピル3-アクリルアミド22.1gの200ml水溶液をロート(B)から同時に30分間で滴下する。滴下終了後1時間攪拌を続ける。次に温度を室温に戻し反応を終了させた。得られた水性分散液のポリマー濃度は、30重量%で、ポリマー粒子の粒径は、約0.09μであつた。分子量を測定した結果は68,000であつた。

(合成例3)

(例示化合物14を含有する水性分散液)

28の4頭コルベン(それぞれの頭には温度計、還流冷却管、300mlの滴下ロートおよび攪拌装置を取り付ける)にアニオン界面活性剤であるシントレックスL-100(商品名、日本油脂製ラウリル硫酸ソーダ)を10g、蒸留水600gをいれ、

(32)

次に過硫酸アンモニウムを0.5g、酸性亜硫酸ソーダ0.1gを加え、直ちにメチルアクリレート173.5gをロート(A)から、ナトリウム3-アクロイルオキシフェニル1-スルホネート26.5gおよび酸性亜硫酸ソーダ0.2gの100ml水溶液をロート(B)から同時に30分間で滴下し、滴下終了後1時間攪拌を続ける。次に温度を室温に戻し、反応を終了した。得られた水性分散液のポリマー濃度は、40重量%で、ポリマー粒子の粒径は約0.08μであつた。尚分子量は84,000であつた。

(合成例5)

(例示化合物20を含有する水性分散液)

28の4頭コルベン(それぞれの頭には温度計、還流冷却管、300mlの滴下ロート(A)、300mlの滴下ロート(B)および攪拌装置を取り付ける)にアニオン界面活性剤であるニューレックスR(商品名、日産化学製ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ)を1g、蒸留水271gを入れ、窒素ガスを30分間導入し、温度を80℃にする。次にアゾビスシアノ吉草酸0.5gを加え、直ちにエチルアク

(34)

リレート 159 g をロート (A) から、ナトリウム 3-アクロイルオキシプロパン 2-ヒドロキシノースルホネート 41 g の 100 ml 水溶液をロート (B) から同時に 30 分間で滴下する。滴下終了後 1 時間攪拌を続ける。次に温度を室温に戻し、反応を終了した。得られた水性分散液のポリマー濃度は、35 重量% で、ポリマー粒子の粒径は、約 0.09 μ であった。分子量を測定した結果は 117,000 であった。

本発明を用いて含浸可能な写真用疎水性物質としては、代表的なものとして、色素生成剤、紫外線吸収剤、現像抑制剤放出物質、クロスオリゲンシジョン型色素放出剤があり、蛍光増白剤、アンチハレーション又はイラジエーション防止剤、感光色素、現像主薬等も含浸させることが出来る。

さらに具体的に述べれば、疎水性色素生成剤としては、例えば、開鎖メチレン系イエローカブラー、5-ピラズロン系マゼンタカブラー、フェノール系またはナフトール系シアンカブラー等を挙げることができ、これらのカブラーは所謂 2 当量

(35)

換の英国特許第 1351424 号活性点ウラゾール化合物置換のものおよび活性点コハク酸イミド化合物置換の英国特許第 1331179 号、活性点モノオキソイミド化合物置換のもの、活性点フツ素置換の英国特許第 94490 号、活性点塩素あるいは臭素置換の英国特許第 780507 号、活性点-O-スルホニル置換の英国特許第 1092506 号等に記載のものを有効なイエローカブラーとして用いることができる。

また本発明において用いられるマゼンタカブラーとしては、ピラズロン系、ピラズロトリアゾール系、ピラズリノベンツイミダゾール系、インダゾロン系の化合物を挙げることができる。ピラズロン系マゼンタカブラーとしては米国特許第 3127269 号、同第 2600788 号、同第 3519429 号、同第 3419391 号、同第 3062653 号、英国特許第 1342553 号、同第 1399306 号、米国特許第 3684514 号に記載されているもの、ピラズロトリアゾール系マゼンタカブラーとしては、英国特許第 1247493 号に記載されているもの、ピラズリノベン

(37)

特開 昭 54-32552(10)

型あるいは 4 当量型カブラーであつてもよく、またこれらのカブラーに組合せて、オートマスクをするためのアゾ型カラードカブラー、オサゾン型化合物、拡散性色素放出型カブラーなどを用いることも可能である。さらに写真特性を向上させるために種々のカブラーと併用して所謂コンビーティングカブラー、DIR カブラー (Development Inhibitor Releasing Coupler)、BAR カブラー (Bleach Accelerator Releasing Coupler) などと呼ばれるカブラーを含むこともできる。イエローカブラーとしては従来から開鎖ケトメチレン化合物が用いられており、たとえばビバリルアセトアニリド型のイエローカブラーとしては米国特許第 3265506 号に記載のもの、ベンゾイルアセトアニリド型のイエローカブラーとしては、英国特許第 1240600 号、米国特許第 2875051 号に記載のものが有効であり、さらにいわゆる 2 当量型カブラーと称される活性点-O-アリル置換の米国特許第 3408194 号、活性点-O-アミル置換の米国特許第 3447928 号、活性点ヒダントイン化合物置

(36)

ツイミダゾール系マゼンタカブラーとしては米国特許第 3061432 号等に記載されているもの、インダゾロン系マゼンタカブラーとしては英国特許第 1335603 号に記載されているものが用いられる。本発明の方法に特に適するマゼンタカブラーとしては米国特許第 3684514 号に記載のもの、米国特許第 3127269 号に記載されているものが挙げられる。

さらに本発明において用いられる有用なシアンカブラーとしては、例えば、米国特許第 2423730 号、同第 2801171 号、同第 2895826 号に記載のフェノール化合物、米国特許第 2474293 号、英国特許第 1084480 号に記載の活性点-O-アリル置換ナフトール化合物、カナダ特許第 913082 号、米国特許第 3737316 号に記載されたフェノール、ナフトール化合物等を挙げることができる。

カラードマゼンタカブラーとしてはカラーレスマゼンタカブラーの活性点にアリールアゾ置換ないしヘテロアリールアゾ置換の化合物が用いられ、例えば米国特許第 3005712 号、同第 2983608 号、

(38)

同第 280171 号、英国特許第 937621 号、米国特許第 3684514 号に記載されている化合物等を挙げることができる。

カラードシアンカブラーとしては、活性点アリールアゾ置換の米国特許第 3034892 号、米国特許第 2521908 号、英国特許第 1255111 号、米国特許第 3811892 号に記載の化合物、英国特許第 1084480 号に記載されているような現像剤酸化体と反応して色素が処理液中に流出していくタイプのマスキングカブラーも用いることが出来る。

又、コンピーティングカブラーとしては米国特許第 2742832 号に記載のもの、たとえばシトラジン酸等が用いられ、またワイスカブラーとしては、米国特許第 2998314 号に記載のもの等を用いることができる。

さらに現像抑制剤放出物質 (Development Inhibitor Releasing Substance) としては米国特許第 3632345 号、同第 3928041 号、同第 3958993 号、同第 3961959 号に記載されているものが好ましく用いることが出来る。

(39)

対象には全て適用できる。

なお、本発明の方法によれば前記目的を達成できる上に、本発明の方法によつて疎水性物質の含浸されたポリマーラテックスの粒径は極めて均一なため、色素生成発色剤に適用してカラー写真材料とした場合に、従来の方法によるものよりも、発色現像における発色性がよく、更に得られた色画像の色純度および堅牢性が良好である。

更に、従来の方法よりポリマーの選択範囲が広がる結果、例えばこれまで含浸できなかつた物質も含浸できるという含浸可能な物質の範囲が拡大された。

実施例 1

合成例①に従つて合成したポリマー化合物例 1 のラテックス (ポリマー濃度を 10 重量%としたもの) を 100 ml とし、これにアセトン 100 ml を加える。この溶液を含むポリマーラテックス中に 5 g のイエロー色素生成カブラー α-(3-ベンジル-2,4-ジオキソ-イミダゾリジン-3-イル)-α-ピバロイル-5-[α'-(2,4-ジ

(41)

特開昭54-32552(11)

又、紫外線吸収剤としては、米国特許第 3687671 号、同 3706700 号、同 2739888 号、同 3652284 号、同 3468897 号、同 3004896 号、同 3253921 号に記載されているごときものに適用できる。

又、その他の疎水性物質としては、米国特許第 2751298 号、同第 3506443 号、カナダ国特許第 602607 号、米国特許第 3443939 号、同第 3443940 号、同第 3443941 号、同第 3725062 号、同第 3415644 号、同第 3415645 号、同第 3415646 号、同第 3647437 号、同第 3635707 号に記載されているものが挙げられ、米国特許第 3801321 号、同第 3672896 号、同第 3679426 号、同第 3672904 号、同第 3751249 号に記載されている疎水性現像剤も本発明に用いることが出来る。

その他、プロダクトライセンシングインデックス第 92 巻 (1971 年) に記載されているごとき写真用素材を適用できる。

本発明の方法によつて写真用疎水性添加剤を含浸させたポリマーラテックスは、公知の方法によつて含浸させたポリマーラテックスの適用できる

(40)

-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-2-クロロアセトアニライドを攪拌しながら結晶のまま一度に加えそのまま攪拌を続けた、1~2 分でカブラーは全部溶解した。次いでロータリーエバポレーターを用いてアセトンを減圧留去しこれを分散液 (試料 1) とした。

さらに今度はアセトン 100 ml に前記イエロー色素生成カブラー 5 g を溶解しその上に攪拌しながらポリマーラテックス 100 ml を 1 分にわたつて滴下した。滴下終了後約 1 分そのまま攪拌をつづけるとカブラーはすべて溶解した。アセトンをロータリーエバポレーターで除き分散液 (比較試料 1) とした。

これらの試料について、ポリマー分散質の粒子サイズの代用特性として緑色光 (530 mμ) の分光透過率、安全性および含浸に要した時間を測定した結果を表 1 に示す。

表 1

(42)

	試料 /	比較試料 /
分光透過率 (530 nm)	97.5%	93.0%
安定性 ¹⁾	良	やゝ不良
含浸に要した時間	1.5分	2.5分
注1) カブラー含浸後のポリマーラテックス粒子を電子顕微鏡写真に撮り、下記のように判定した。		
○ 粒径分布、析出物の有無が配合前とあまり変化しないもの		良
○ 分布状態、析出性がやゝ劣化するもの		やゝ不良
○ 析出物があつたり、粒径分布が大きくなっているもの		不良
なお、アセトンの量を50 mlおよび35 mlと減少させて(従つてポリマー濃度は20%および30%となる)上記の同様な方法により試験を行つた結果、本発明の方法ではアセトン量を35 mlまで減少可能であつたが、比較の方法ではアセトン量が50 mlおよび35 mlの場合は肉眼で明らかに検知される析出物が析出した。		
	(43)	

を含浸させた、すなわち、17 mlのラテックス(ポリマー濃度30重量%)に15 mlのテトラヒドロフランを添加した後5gのシアンカブラー2-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-4,6-ジクロル-5-メチルフェノール)を直接添加し攪拌した。1~2分でカブラーは全部溶解し均一な分散液が得られた。それぞれに30 ml、33 mlの純水を加えロータリーエバポレータでTHFを減圧留去した後も凝固あるいは結晶の析出がなく、安定なカブラー含浸ポリマーラテックスが得られた。

これにより、本方法によれば濃厚なポリマーラテックス(ポリマー濃度20重量%以上)を用いても安定なカブラー含浸ポリマーラテックスが得られる事が示される。

実施例 4

カブラーをマゼンタ生成カブラー、1-(2,4,6-トリクロルフェニル)-3-(2-クロル-5-オクタデシルスクシイミドアニリン)-ビラゾリン-5-オンとし、溶媒をアセトン:

(45)

なお、得られた試料/および比較試料/は貯蔵によつて凝固せず、又セラチンとも相溶性でセラチンと混合後A、Bとも透明な写真用支持体上に塗布乾燥すると均一な透明層が生成した。

実施例 2

実施例1において、ポリマーラテックスを化合物例28とし又アセトンをテトラヒドロフランに変えた以外は同じ実験を行い全く同様に安定なカブラーを含浸させたポリマーラテックスが得られた。

実施例 3

化合物例1のポリマーラテックス(ポリマー濃度25重量%)20 mlに15 mlのテトラヒドロフラン(THF)を加え、これに5gのシアン色素生成カブラー2-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-4,6-ジクロルフェノールを直接添加し攪拌した。1~2分後にカブラーは全部溶解し均一な分散液が得られた。

次いでポリマー濃度の異なつた同一種類のポリマーラテックスを用い本発明の方法に従つてカブラー

(44)

THF=1:1、30 mlとしポリマーラテックスを化合物例6(ポリマー濃度20重量%)とした以外は実施例2と同じ実験を行い、同様の結果を得た。

実施例 5

シアン色素生成カブラー、2-[α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド]-4,6-ジクロル-5-メチルフェノール5gをジブチルフタレート5g、酢酸エチル15 mlに溶解し35%セラチン液[アルカノールXO(商品名、フロン製アルキルナフタレンスルホン酸)]を分散剤として含む75 mlを混合した後通常の方法に従つて超音波分散を行い得られた分散液をAとする。

次いで合成例2によつて得られた化合物例6のポリマーラテックス(ポリマー濃度20重量%)50 mlにTHF 30 mlを加え、次いで前記シアン色素生成カブラー5gを直接添加し攪拌する。1~2分でカブラーは溶解し均一な分散液となる。純水を50 ml加えた後、ロータリーエバポレータで

(46)

THFを減圧留去し得られた分散液をCとする。次いで同じポリマーラテックスをポリマー濃度10重量%に希釈したものを5gの前記シアンカブラーを溶解させたTHF 160 ml中に約2分で滴下し、ついで同様にしてTHFを減圧留去して得られた分散液をBとした。

ここで製造したカブラー含浸ポリマーラテックス、A・B・Cをそれぞれ赤感性ペーパー用ハロゲン化銀乳剤と混合し、写真用ポリマーフィルム支持体上に下記の様に塗布した。

比較試料2 比較試料3 試料2

カブラー含浸 ポリマーラテックス	A	B	C
カブラー量 mg/dm^2	7.4	7.8	8.0
銀量 mg/dm^2	4.1	4.2	4.5
ゼラチン量 mg/dm^2	38.2	39.0	40.5

上記それぞれの写真要素を露光し下記の現象液で、慣用の処理に従って25℃で4分間現像した。

現象液

(47)

法のごとき多量の溶解を用いる必要もないことが明らかとなった。

実施例 6

実施例5で得られた比較試料2および3ならびに試料2を実施例5と同様にして処理後それぞれの試料を相対湿度80%温度50℃の強制劣化条件で2週間放置後発色色素のDmax部分での残留色素の割合を比較した。結果を表3に示す。

表 3

	処理前 Dmax	処理後 Dmax	残留率	備考
比較試料2	2.55	1.9	76.4%	グリーンに発色
比較試料3	2.50	2.23	90%	
試料2	2.61	2.38	91.2%	

表3から明らかな様に本発明の方法を用いた試料2は比較試料2に比較して画像保有性にすぐれ、かつ比較試料3と同等の性能を有する事がわかる。

実施例 7

マゼンタ生成カブラー4, 4'-ビス(1-(2, 4, 6-トリクロルフェニル)-3-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)]

(49)

2-メチル-4-(N-エチル-N-β-メタンズルホニミドエチルアミノ)アニリン $5/2$ 硫酸塩	4.5g
炭酸ナトリウム(水塩)	20.0g
臭化カリウム	2.0g
亜硫酸ソーダ	3.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0g
ヘキサメチリン酸ソーダ	2.0g
ベンジルアルコール	10ml
水にて	1g

PH10.1

結果を表2に示す。

表 2

	相対スピード	Dmax	ガンマ	Dmin
比較試料2	100	2.55	3.20	0.05
比較試料3	89	2.41	3.01	0.03
試料2	100	2.58	3.10	0.03

(注)ここでの相対スピードとは比較試料2を100とした場合の相対感度である。

この結果から、本発明の方法である低エネルギー分散によつて発色性に低下はきたらず公知の方

(48)

ベンゾアミド]-ピラゾリン5-オン]10g、2-(1-フェニルテトラゾリル-5-チオ)-4-オクタデシルスクシイミド)インダノン1.2gをTCP 10g酢酸エチル30mlに溶解した後、3.5%ゼラチン75mlを加え(テトラゾリルを含む)にて常法に従つてコロイドミルに分散した。(分散液D)。

次いで本発明に従つて合成例5による化合物例20のポリマー濃度20重量%のポリマーラテックス50ml中にアセトン:THF=1:1の混合溶媒30mlを加えた後に同じマゼンタ生成カブラー4, 4'-ビス(1-(2, 4, 6-トリクロルフェニル)-3-[3-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシアセトアミド)]ベンゾアミド]ピラゾリン-5-オン]を10g、2-(1-フェニル-テトラゾリルチオ)-4-(オクタデシルスクシイミド)インダノン1.2gを添加し攪拌すると1~2分で溶解し均一な分散液となった。(分散液E)。

それぞれの分散液(含浸ポリマーラテックス)

(50)

を緑感性カラーネガ用沃臭化銀乳剤と混合し、下記の通りにトリアセテートベース上に塗布した。

分散液 カブラー量 $\frac{mg}{dm^2}$ 銀量 $\frac{mg}{dm^2}$			
比較試料 4	D	9.2	1.2
試料 3	E	9.5	12.3

得られた試料をウエッジ露光後サクラカラーⅡ用現像処理プロセスに従って現像処理した結果を表 4 に示す。

表 4				
	相対感度	Dmax	ガンマ	カブリ
比較試料 4	100	2.2	0.82	0.21
試料 3	98	2.1	0.79	0.18

表 4 から明らかな様に、本発明の方法による銀乳剤は現像抑制剤放出性物質の分散に対しても従来の方法と同等のすぐれた特性を示した。なお、粒状性などの特性においてはすぐれてさえた。ここでの相対感度とは比較試料を 100 とした場合の感度を示している。

実施例 8

本発明の方法は例えば米国特許第 3725062 号、(51)

の方法によつて塗布した。

先ず分散液をネガ型臭化銀乳剤と混合し硬膜剤、延膜剤を加えた後ポリエステルベース上に塗布し、次の様な写真要素を得た。

DRR 化合物	$1.2 \times 10^{-5} \frac{mol}{dm^2}$
銀	$10.1 \frac{mg}{dm^2}$
ゼラチン	$35 \frac{mg}{dm^2}$

又、下記の様な受像要素を塗布、製造した。

- 1 ポリエステルベース支持体
- 2 媒染剤として、ポリ(スチレン-2-ビニルベンジルクロライド-2-N-ベンジル-N, N-ジメチル-N-ビニルベンジルアンモニウムクロライド-2-ジ-ビニルベンゼン(モル比 4.90 : 0.49 : 4.41 : 0.2)を $25 \frac{mg}{dm^2}$ 、ゼラチン $13 \frac{mg}{dm^2}$ 含む、モルダント層感光要素をウエッジ露光後、受像要素上に重ね、そのサンドイッチ構造体を一對の並置された押圧ローラー間に通す事によりサンドイッチ構造体間、下記粘糊処理液を導入した。

(53)

特開昭54-32552(14)

同第 3698897 号、同第 3698897 号、同第 3628952 号、およびベルギ特許第 788268 号、同第 796041 号、同第 796042 号、同第 796040 号等に記載のクロソオキシ~~シ~~ン色素放出剤、所謂 DRR 化合物にも有利に適用出来る事が次の実施例で示される。

すなわち、DRR 化合物 4-[3-(5-ヒドロキシ-6-(2'-メチルスルホニル 4'-ニトロフェニルアゾ)-1-tert-ブチルアミノスルホニル)ベンゼンスルホンアミド]-1-ヒドロキシ-2-[4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-n-ブチル]ナフトアミド、12g をテトラヒドロフラン 50 ml を加えた実施例 4 と同じポリマーラテックス 75 ml (ポリマー濃度 20 重量%) 中に添加すると 1~2 分で DRR 化合物は溶解した。次いでロータリーエバポレータで THF を減圧留去し DRR 化合物の均一な分散液を得た。

又上記 DRR 化合物充填ラテックスを用いて下記の様な写真要素を特開昭 47-126331 号等に開示 (52)

水酸化ナトリウム	40 g
4-オキシメチル-4-メチル-1-フェニル 8-ピラゾリドン	4 g
5-メチルベンジルトリアゾール	0.1 g
臭化カリウム	0.1 g
ヒドロキシエチルセルロース	25 g
蒸留水で	1000 ml

90 秒後受像要素を剥離し、後 PH を 7 にするために水洗した。受像要素に良好なシアン転写画像が得られた。

次にポリマーラテックスを用いる代わりにジエチルラウリルアミドを高沸点油剤として用い通常の分散法によつて DRR 化合物分散液を得た以外は全く同じ試料を用い同様の実験を行い比較例とした。

結果を本発明による方法を用いたものと一緒に下記に示すと

	相対スピード	カブリ	Dmax
比較例	100	0.20	1.84
本発明方法	102	0.18	1.85

(54)

全く同等のセンチメートル結果が得られた。

実施例 9

本発明によればUV吸収剤も有利に含浸させる事が出来る。2-ベンツトリアゾリル-4-tert-ブチルフェノール2.0g、2-ベンツトリアゾリル-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール1.5g、2-(5-クロルベンツトリアゾリル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2.5g、2-(5-クロルベンツトリアゾリル)-4-メチル6-tert-ブチルフェノール2.5gを6gのジブチルфтаレート、20mlの酢酸エチルに溶解し、常法に従つてコロイドミルを用いこれを水性セラチン溶液に分散させ分散液Fを得た。

次いで化合物例④のラテックス(ポリマー濃度20重量%)30ml中にTHF20mlを添加後に同じUV吸収剤混合物を同量直接添加した。1~2分で全部が溶解し、均一なコロイド状分散液Hとなった。

さらに、上記吸収剤混合物8.5gを100mlのアセトンに溶解し次いで合成例6のポリマーラテ(55)

施例9の1/4とした外は実施例9と同様に実験を行つたが実施例9と同様同じ傾向を示す結果が得られた。

代理人 桑 原 義 美

特開昭54-32552(15)

ックスでポリマー濃度10重量%としたもの60mlを1分間で攪拌下滴下し、滴下後アセトンをロータリーエバポレーターにて減圧留去し分散物Gとした。以上分散物F, G, Hをそれぞれ写真用セラチン水溶液と混合しセラチン、UV吸収剤の被覆量が同じになる様に写真用ポリマーベース上に塗布した。

	セラチン量 UV剤量		光学濃度	
	g/m ²	g/m ²	370nm	415nm
分散液F(比較1)	0.55	0.20	1.60	0.43
分散液G(比較2)	0.55	0.20	3.00	0.11
分散液H(本発明)	0.55	0.20	2.98	0.10

以上の様にUV吸収剤を本発明によつてラテックス中に含浸しても特開昭51-59943号の方法によつたものと同様に非常に高いレベルの紫外光吸収及び、スペクトルの可視部における鋭いカットオフ効果を生ずる事が示される。

実施例 10

化合物例6のポリマーラテックスを用いる代りに化合物例29のラテックスを用いUV剤量を実(56)

第1頁の続き

⑦発明者 飯島章雄

日野市さくら町1番地 小西六
写真工業株式会社内

手 続 補 正 書

昭和53年 7月28日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第98566号

2. 発明の名称

含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋室町3丁目1番地10

(127) 名 称 小西六写真工業株式会社

代表取締役 富 岡 弘

4. 代 理 人

〒 191

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 桑 原 義 美

5. 補正命令の日付

自 発

- 1 -

手 続 補 正 書 (自発)

昭和53年11月16日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第98566号

2. 発明の名称

含浸ポリマーラテックス組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 富 岡 弘

4. 代 理 人

〒 191

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 桑 原 義 美

5. 補正命令の日付

自 発

特開昭54-32552(16)

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第13頁第6行目

「又、非水溶性溶媒と併用してもよい。」を
削除する。

(2) 同第13頁第17行目

「30」を「100」と、「15」を「50」
と訂正する。

(3) 同第13頁第18行目～第14頁第2行目

「この程度の比率・・・ことといえる。」を
「なおこの程度の比率であるとポリマーラテ
ックス中の分散媒は実質的に疎水性物質を溶
解しない。即ち少なくとも分散媒100に対して1以下
の溶解度であると考えられる。しかしながら、このよ
うな条件にもかかわらず容易に比較的迅速に分散で
きる事は全く注目すべき事と云える。」と訂正する。

- 2 -

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第10頁第13行目～第14行目

「容量比で純水90に対して10以上の重量比
で」を「重量比で純水90に対して10以上の比
率で」と訂正する。

(2) 同第43頁第14行目～第19行目

「なお、~~アセトン~~^{セトン}の量を……………の場合は」
を「なお、ポリマーラテックスのポリマー濃度、
ポリマーラテックスの量およびアセトンの量を
それぞれ20重量%、50meおよび50meなら
びに30重量%、35meおよび35meとした場
合について上記と同様な方法により試験を行つ
た結果、本発明の方法では何れも良好な結果を
得られたが、比較試料では何れも」と訂正する。

(3) 同第44頁第16行目

「ブチルアミド」-4.6-ジクロルフエノ」を
「ブチルアミド」-4.6-ジクロル-5-メチ
ルフエノ」と訂正する。

- 1 -

- (4) 同第46頁第11行目
「スルホン酸」を「スルホン酸ナトリウム」と訂正する。
- (5) 同第47頁第3行目
「したものの5gの」を「したものの100mgを5gの」と訂正する。
- (6) 同第48頁第1行目
「N-エチル-N-B-」を「N-エチル-N-β-」と訂正する。
- (7) 同第48頁第2行目
「メタンスルホンイミド」を「メタンスルホンアミド」と訂正する。
- (8) 同第49頁第1行目
「溶解」を「溶媒」と訂正する。
- (9) 同第49頁第12行目(表3の比較試料2の欄)
「76.4%」を「74.5%」と訂正する。
- (10) 同第49頁第13行目(表3の比較試料3の欄)
「90%」を「89.2%」と訂正する。